

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06073452 A**

(43) Date of publication of application: **15.03.94**

(51) Int. Cl
C21D 8/02
C21D 9/46
C22C 19/03
C22F 1/10
// C22C 38/00
C22C 38/40

(21) Application number: **05062445**

(22) Date of filing: **01.03.93**

(30) Priority: **28.02.92 JP 04 78503**

(71) Applicant: **NKK CORP**

(72) Inventor:
INOUE TADASHI
YAMADA MAKOTO
TSURU KIYOSHI
OKITA TOMOYOSHI

**(54) PRODUCTION OF FE-NI ALLOY THIN SHEET
AND FE-NI-CO ALLOY THIN SHEET
EXCELLENT IN RUSTING RESISTANCE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide an Fe-Ni alloy thin sheet and an Fe-Ni-Co alloy thin sheet in which rusting resistance and surface treatability are excellent, i.e., as for an alloy for a shadow mask, blackening treatability is excellent, and as for an alloy for an IC lead frame, platability is excellent and used for various functional materials.

CONSTITUTION: At the time of producing a coil or a hoop by subjecting an Fe-Ni alloy and an Fe-Ni-Co alloy steel strip contg. 26 to 52% Ni, 20.04% Si, 20.35% Mn, 2 0.05% Cr and 220.0% Co to cold rolling and annealing repeatedly for one or 2 two times and thereafter executing finish cold rolling and stress relief annealing, it executed in such a manner that the finish cold rolling rate (CR%) is regulated to 15 to 29%, and as for the stress relief

annealing, the temp. (T°C) is regulated to 450 to 540°C, the holding time (t, sec) is regulated to 0.5 to 300sec, the dew point (D. P. °C) of the atmosphere is regulated to -30 to -60°C and it is formed of 1 to 5vol. H₂ and 20.01vol% O₂ and the balance N₂.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-73452

(43)公開日 平成6年(1994)3月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 1 D 8/02		D 7412-4K		
	9/46	P		
C 2 2 C 19/03		M		
C 2 2 F 1/10		A		
// C 2 2 C 38/00	3 0 2	R		

審査請求 未請求 請求項の数3(全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-62445	(71)出願人	000004123 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号
(22)出願日	平成5年(1993)3月1日	(72)発明者	井上 正 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 本鋼管株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平4-78503	(72)発明者	山田 誠 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 本鋼管株式会社内
(32)優先日	平4(1992)2月28日	(72)発明者	鶴 清 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 本鋼管株式会社内
(33)優先権主張国	日本(J P)	(74)代理人	弁理士 白川 一一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐錆性に優れたFe-Ni合金薄板およびFe-Ni-Co合金薄板の製造方法

(57)【要約】

【目的】 耐錆性、表面処理性即ちシャドウマスク用合金では黒化処理性に優れ、ICリードフレーム用合金ではメッキ性に優れた各種の機能材料に用いられるFe-Ni合金薄板およびFe-Ni-Co合金薄板を提供する。

【構成】 Ni: 26~52%, Si≤0.04%, Mn≤0.35%, Cr≤0.05%, Co≤20.0%を含有するFe-Ni合金およびFe-Ni-Co合金鋼帯を冷延、焼鈍を1回ないし2回以上繰返したのち、仕上げ冷延、応力除去焼鈍してコイルまたはフープを製造するに当り、仕上げ冷延率(CR%)を15~29%、応力除去焼鈍を温度(T℃)を450~540℃、保持時間(t, sec)を0.5~300sec、雰囲気露点(D. P. ℃)を-30~-60℃、H₂: 1~5vol%, O₂: 0.01vol%以下で残部をN₂とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 wt%で、Ni: 34~52%, Si: 0.05%以下、Mn: 0.35%以下、Cr: 0.05%以下を含有し、残部がFeおよび不可避免の不純物からなるFe-Ni合金鋼帯を冷延、焼鈍を1回ないし2回以上繰返したのち、仕上げ冷延、応力除去焼鈍してコイルまたはフープを製造するに当り、前記仕上げ冷延率(CR%)を15~29%、前記応力除去焼鈍を温度(T℃)を450~540℃、保持時間(t, sec)を0.5~300sec、雰囲気露点(D. P. °C)を-30~-60℃、H₂: 1~5 vol %, O₂: 0.01 vol %以下で残部をN₂とすることを特徴とする耐錆性に優れたFe-Ni合金薄板の製造方法。

【請求項2】 wt%で、Ni: 34~52%, Si: 0.05%以下、Mn: 0.35%以下、Cr: 0.05%以下、Co: 1%以下を含有し、残部がFeおよび不可避免の不純物からなるFe-Ni合金鋼帯を冷延、焼鈍を1回ないし2回以上繰返したのち、仕上げ冷延、応力除去焼鈍してコイルまたはフープを製造するに当り、前記仕上げ冷延率(CR%)を15~29%、前記応力除去焼鈍を温度(T℃)を450~540℃、保持時間(t, sec)を0.5~300sec、雰囲気露点(D. P. °C)を-30~-60℃、H₂: 1~5 vol %, O₂: 0.01 vol %以下で残部をN₂とすることを特徴とする耐錆性に優れたFe-Ni-Co合金薄板の製造方法。

【請求項3】 wt%で、Ni: 26~38%, Si: 0.05%以下、Mn: 0.35%以下、Cr: 0.05%以下、Co: 1%を超え20%までを含有し、残部がFeおよび不可避免の不純物からなるFe-Ni合金鋼帯を冷延、焼鈍を1回ないし2回以上繰返したのち、仕上げ冷延、応力除去焼鈍してコイルまたはフープを製造するに当り、前記仕上げ冷延率(CR%)を15~29%、前記応力除去焼鈍を温度(T℃)を450~540℃、保持時間(t, sec)を0.5~300sec、雰囲気露点(D. P. °C)を-30~-60℃、H₂: 1~5 vol %, O₂: 0.01 vol %以下で残部をN₂とすることを特徴とする耐錆性に優れたFe-Ni-Co合金薄板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、カラー受像管用シャドウマスク、ICリードフレーム等の各種機能材料として用いられるFe-Ni合金薄板およびFe-Ni-Co合金薄板の製造法に関するものである。

【0002】Niを26~52%含むFe-Ni合金およびFe-Ni-Co合金は室温から300℃にわたる温度域で低い熱膨張係数を示し、カラー受像管用シャドウマスク、ICリードフレーム等の各種の機能材料として広く用いられている。

【0003】しかしながらこれらの材料は極めて錆を発生し易く、例えば、合金鋼帯の製造工程中や上記した各

種の機器の製作中に、鋼帯および鋼板の一部が発錆することが多々あり、耐錆性の向上が強く望まれており、この問題を解決するために、次の先行技術が知られている。即ち特開昭60-21331号公報では、Fe-Ni系インバー合金の耐錆性の向上を、CrおよびCoの添加により達成している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記した従来の先行技術では耐錆性を向上させているが、この技術で特徴とするCrの添加により、シャドウマスク用合金においては、黒化処理性の劣化、また、ICリードフレーム用合金においては、メッキ性の劣化がそれぞれひき起こされるという問題がある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記したような実情に鑑み、検討を重ねて創案されたものであって、耐錆性に優れ、かつ、所要の表面処理性を有するカラー受像管用シャドウマスク、ICリードフレーム等の各種の機能材料として用いられるFe-Ni合金薄板およびFe-Ni-Co合金薄板の製造方法を提供することに成功したものであって、以下の如くである。なお斯かる本発明において所要の表面処理性とは、カラー受像管用シャドウマスク用合金では、黒化処理性、ICリードフレーム用合金では、メッキ性を意味する。

【0006】(1) wt%で、Ni: 34~52%, Si: 0.04%以下、Mn: 0.35%以下、Cr: 0.05%以下を含有し、残部がFeおよび不可避免の不純物からなるFe-Ni合金鋼帯を冷延、焼鈍を1回ないし2回以上繰返したのち、仕上げ冷延、応力除去焼鈍してコイルまたはフープを製造するに当り、前記仕上げ冷延率(CR%)を15~29%、前記応力除去焼鈍を温度(T℃)を450~540℃、保持時間(t, sec)を0.5~300sec、雰囲気露点(D. P. °C)を-30~-60℃、H₂: 1~5 vol %, O₂: 0.01 vol %以下で残部をN₂とすることを特徴とする耐錆性に優れたFe-Ni合金薄板の製造方法。

【0007】(2) wt%で、Ni: 34~52%, Si: 0.05%以下、Mn: 0.35%以下、Cr: 0.05%以下、Co: 1%以下を含有し、残部がFeおよび不可避免の不純物からなるFe-Ni合金鋼帯を冷延、焼鈍を1回ないし2回以上繰返したのち、仕上げ冷延、応力除去焼鈍してコイルまたはフープを製造するに当り、前記仕上げ冷延率(CR%)を15~29%、前記応力除去焼鈍を温度(T℃)を450~540℃、保持時間(t, sec)を0.5~300sec、雰囲気露点(D. P. °C)を-30~-60℃、H₂: 1~5 vol %, O₂: 0.01 vol %以下で残部をN₂とすることを特徴とする耐錆性に優れたFe-Ni-Co合金薄板の製造方法。

【0008】(3) wt%で、Ni: 26~38%, Si: 0.05%以下、Mn: 0.35%以下、Cr: 0.05%以下

下、Co: 1% 超え 20% までを含有し、残部がFeおよび不可避の不純物からなるFe-Ni合金鋼帯を冷延、焼鈍を1回ないし2回以上繰返したのち、仕上げ冷延、応力除去焼鈍してコイルまたはフープを製造するに当り、前記仕上げ冷延率(CR%)を15~29%、前記応力除去焼鈍を温度(T℃)を450~540℃、保持時間

(t, sec)を0.5~300sec、雰囲気露点(D.P.℃)を-30~-60℃、H₂: 1~5vol%, O₂: 0.01vol%以下で残部をN₂とすることを特徴とする耐錆性に優れたFe-Ni-Co合金薄板の製造方法。

【0009】

【作用】上記したような本発明について更に説明すると、本発明者等は、上述した観点から、耐錆性に優れ、かつ、所要の表面処理性を有するカラー受像管用シャドウマスク、ICリードフレーム等の各種の機能材料として用いられるFe-Ni系合金薄板およびFe-Ni-Co合金薄板を開発すべく、鋭意研究を重ねた結果、次の知見を得た。即ち、本合金鋼帯を冷延、焼鈍を1回ないし2回以上繰返したのち、仕上げ冷延、応力除去焼鈍してコイルまたはフープを製造するに当り、仕上げ冷延率、応力除去焼鈍時の温度、時間、雰囲気、露点を所定の範囲内に調整することにより、耐錆性が優れ、所要の表面処理性を有する前記Fe-Ni合金薄板およびFe-Ni-Co合金薄板を得ることができる。

【0010】斯かる本発明について、先ずその化学成分範囲の限定理由の仔細を述べると、以下の如くである。

【0011】Niは、本合金の基本成分であり、熱膨張係数を変化させる元素であって、カラー受像管シャドウマスク用(以下単にシャドウマスク用という)としては、色ずれの発生を防止するために要求される30~100℃の温度域における平均熱膨張係数の上限は $2.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ である。この平均熱膨張係数の条件を満たすNi量はFe-Ni合金にあっては34~38%の範囲内である。従って、カラー受像管用シャドウマスク用としては、Ni量を34~38%の範囲内に限定すべきである。なお、このようなNi量の範囲内でも、平均熱膨張係数を低下させる好ましいNi量は35~37%であり、更には、この平均熱膨張係数をより低下させる更に好ましいNi量は35.5~36.5%である。

【0012】なお、Coを0.001~1.0%含有する場合でも、上記した平均熱膨張係数の上限を満足するNi量は34~38%である。このような場合でも、平均熱膨張係数を低下させる好ましいNi量は35~37%である。また、1.0~6.0%のCoを含有するFe-Ni-Co合金の場合、上述した平均熱膨張係数の条件を満たすNi量範囲は30~38%であり、またNi量は30~33%、Co量は3~6%にすることにより、平均熱膨張係数は更に低く優れたものとなる。

【0013】また、ICリードフレーム用としては、半導体素子、ガラスおよびセラミックス等との熱膨張の整

合性を保つためには、Ni量を38%超、52%以下とすることが必要である。従って、ICリードフレーム用としてはNi量を38%超、52%以下の範囲内に限定すべきである。なお、このようなNi量の範囲内でも、半導体素子、ガラスおよびセラミックス等の熱膨張係数に応じてNi量は適切に選択される。

【0014】なお、Coを0.001~1.0%含有する場合でも、ICリードフレーム用としての熱膨張の整合性を保つためのNi量は38%超え、52%以下である。また、ICリードフレーム用材料としてはFe-Ni-Co合金も本発明の対象としているが、この場合、Co: 5~20%、Ni: 26~33%の範囲内であれば、ICリードフレーム用としての熱膨張の整合性を保つことが可能である。

【0015】Mnは、本合金の表面処理性確保のためには有害な元素であり、低減することが好ましい。Mn量が0.35%を越えると、Mnの不均一な酸化膜が合金鋼帯の応力除去焼鈍時に生じて後述する製造方法の適正化によってもシャドウマスク用Fe-Ni合金およびFe-Ni-Co合金における黒化処理性向上、ICリードフレーム用Fe-Ni合金およびFe-Ni-Co合金におけるメッキ性の向上が認められない。従ってMn量は0.35%を上限とした。

【0016】Crは、本合金の溶製時に不可避的に混入する元素であって、このCr量が0.05%を超えると、Crの強固な酸化膜が合金鋼帯の応力除去焼鈍時に生じ、シャドウマスク用Fe-Ni合金およびFe-Ni-Co合金における黒化処理性、ICリードフレーム用Fe-Ni合金およびFe-Ni-Co合金におけるメッキ性が後述する製造方法の適正化によっても確保できない。よってCr量は0.05%を上限とした。

【0017】Siは、本合金の溶製時に脱酸元素として用いられるが、0.04%を超えると、Siの不均一な酸化膜が合金鋼帯の応力除去焼鈍時に生じ、後述する製造方法の適正化によってもシャドウマスク用合金における黒化処理性、ICリードフレーム用合金におけるメッキ性が確保できない。よってSi量は0.04%を上限とした。

【0018】なお、本合金において、前記した、Ni, Mn, Cr, Siの他は、C: 0.0600%以下、O: 0.0030%以下、S: 0.0030%以下、P: 0.0050%以下、N: 0.0020%以下、Al: 0.020%以下、H: 2.0ppm以下の範囲内であることが好ましい。

【0019】さて、本発明における耐錆性向上、表面処理性の確保を達成するには、本合金を冷延・焼鈍を1回ないし2回以上繰返したのち調質圧延、応力除去焼鈍して製造するに際して、前記調質圧延率、応力除去焼鈍条件の適正化が必須である。

【0020】仕上げ冷延率(CR)は15%未満では、後述する最適な応力除去焼鈍下でも、本合金の表面処理性を確保しつつ、耐錆性を向上させる厚さ20Å以下の極めて薄い緻密な酸化膜が形成されず、優れた耐錆性

5

が得られない。一方このCRが29%を越えると、最適な応力除去焼鈍下で、上記した緻密な酸化膜が厚くなりすぎ、本合金の表面処理性が確保できない。よって、仕上げ冷延率は15~29%と定めた。

【0021】応力除去焼鈍の条件としては、温度(T℃)450~540℃、保持時間(t, sec)0.5~300sec、雰囲気中の露点(D. P. °C) -30~-60℃、

雰囲気ガス組成 H₂: 1~5 vol %,

O₂: 0.01 vol %以下、

N₂: 残

とすることにより、本発明で意図する優れた耐錆性の向上、および表面処理性の確保を達成することができる。

【0022】すなわち、Tが450℃未満、または、tが0.5sec 未満またはD. P. が-60℃未満、またはH₂が5 vol %超では、本合金を最適条件下で応力除去焼鈍する際に表面処理性を確保しつつ、耐錆性を向上させる厚さ20Å以下の極めて薄い緻密な酸化膜が形成されず、優れた耐錆性が得られない。

【0023】また、Tが540℃超、またはtが300sec 超、またはD. Pが-30℃超またはH₂が1 vol %未満、または、O₂が0.01 vol %超では、本合金を最適条件下で応力除去焼鈍する場合でも、緻密な酸化膜が厚くなりすぎ、本合金の表面処理性が確保できない。

【0024】以上より、応力除去焼鈍の条件として、

T: 450~540℃、

t: 0.5~300sec、

D. P. : -30~-60℃、

ガス組成: H₂; 1~5 vol %,

O₂; 0.01 vol %以下、

N₂; 残

をそれぞれ定めた

【0025】

【実施例】本発明によるものの具体的な実施例について更に説明すると以下の如くである。

【0026】(実施例1)本発明者らは取鍋精練によって、次の表1に示すような、化学成分を有する合金A~Dの鋼塊をそれぞれ調整した。

【0027】

【表1】

10

20

30

6

(H以外はwt%)

Co	-	0.010	0.520	5.2
C	0.0014	0.0047	0.0022	0.0018
S	0.0003	0.0018	0.0007	0.0005
P	0.001	0.004	0.001	0.001
B	0.0001	0.0001	0.0001	<0.0001
N	0.0007	0.0015	0.0012	0.0015
O	0.0009	0.0025	0.0017	0.0021
Cr	0.01	0.02	0.03	0.04
Si	0.002	0.04	0.01	0.04
Al	0.005	0.010	0.010	0.010
Mn	0.25	0.05	0.13	0.35
H(ppm)	0.4	1.0	0.8	0.5
Ni	35.7	36.4	36.1	31.9
合金No	A	B	C	D

* 40 * 【0028】これらの鋼塊を手入れ後、分塊圧延、表面疵取り、熱間圧延、疵取りして得られた熱延コイルを用いて、以降、冷間圧延-焼鈍-仕上げ冷延(CR%) -歪取り焼鈍を行ない、板厚0.15mmの合金薄板No. 1~No. 20を得た。仕上げ冷延、歪取り焼鈍は次の表2に示す条件によって行った。又耐錆性の評価はこれらの供試材についてJIS Z 2371による塩水噴霧試験を8時間行い、点錆発生頻度を調べることにより行い、更にこれらの合金板をエッチングによりフラットマスクにした後、マスクを810℃でアニールし、プレス成形の後550℃×8minの条件にて黒化膜の黒色度を調査し、

それらの結果を表3に示した。

*【表2】

【0029】

*

材料 No.	合金 No.	仕上げ 冷延率 (CR%)	応力除去 焼鈍温度 T (°C)	応力除去 焼鈍時間 L (sec)	応力除去焼鈍 雰囲気露点 D.P (°C)	応力除去焼鈍雰囲気*	
						H ₂ (vol%)	O ₂ (vol%)
1	A	35	500	1	- 55	1	0.01
2	A	10	500	1	- 55	1	0.01
3	C	17	560	10	- 40	3	0.01
4	C	17	420	10	- 40	3	0.005
5	C	21	450	350	- 50	3	0.005
6	B	21	450	0	- 50	5	0.01
7	B	25	450	60	- 28	5	0.01
8	A	25	540	60	- 70	4	0.01
9	B	29	540	30	- 30	10	0.01
10	C	29	540	120	- 30	0	0.01
11	A	29	540	120	- 60	2	0.02
12	A	17	500	0.5	- 55	3	0.01
13	B	17	450	0.5	- 60	3	0.01
14	C	21	500	300	- 50	1	0.005
15	A	21	500	1	- 55	2	0.001
16	C	29	480	10	- 30	5	0.005
17	A	25	500	1	- 55	4	0.01
18	C	15	500	1	- 55	1	0.01
19	B	29	540	120	- 40	4	0.001
20	D	29	480	10	- 30	5	0.005

*) 残部: N₂

【0030】

【表3】

材料 No.	合金 No.	点錆発生頻度 ¹⁾ (個/100cm ²)	黒化膜の ²⁾ 黒色度	熱輻射 ³⁾ 率
1	A	4	×	0.42
2	A	11	○	0.59
3	C	4	×	0.43
4	C	10	○	0.60
5	C	4	△	0.52
6	B	9	○	0.59
7	B	5	△	0.53
8	A	10	○	0.58
9	B	9	○	0.58
10	C	4	×	0.47
11	A	5	△	0.51
12	A	0	◎	0.63
13	B	1	◎	0.64
14	C	2	◎	0.62
15	A	0	◎	0.63
16	C	2	◎	0.60
17	A	0	◎	0.63
18	C	1	◎	0.62
19	B	1	◎	0.61
20	D	1	◎	0.61

- 1) JIS Z 2371 による塩水噴霧試験での8時間テスト後に評価
 2) 評価基準: ◎ 極めて良好, ○ 良好, △ やや悪い, × 悪い
 3) 黒体を1.0とした値

【0031】上記表2, 表3に示した結果から明らかのように、本発明範囲内の仕上げ冷延率、応力除去焼鈍条件による材料No. 12~No. 20の各材は、点錆発生頻度は低く、耐錆性に優れており、かつ黒化膜の黒色度も本発明で意図する優れたレベルを示している。これらの材料の熱輻射率は黒体を1.0とした時の値で、0.60~0.64の値を示し、後述する比較例に比べて高い値を示している。Coを含有する材料No. 20は同様に優れた特性を示している。

【0032】これに対して、材料No. 1, No. 3, No. 5, No. 7, No. 10, No. 11は、それぞれ、仕上げ冷延率が本発明規定上限を超えるもの、Tが本発明規定上限を超えるもの、tが本発明規定上限を超えるもの、*50

*D. Pが本発明規定上限を超えるもの、H₂ (vol %) が本発明規定上限を越えるもの、O₂ (vol %) が本発明規定下限未満のものであり、点錆発生頻度は4個/100cm²以下であるが黒化膜の黒色度は発明例に比べて、劣っており、熱輻射率も本発明例に比べて劣っている。

【0033】一方、材料No. 2, No. 4, No. 6, No. 8, No. 9はそれぞれ、仕上げ冷延率が本発明規定下限未満のもの、Tが本発明規定下限未満のもの、tが本発明規定下限未満のもの、D. Pが本発明規定下限未満のもの、H₂ (vol %) が本発明規定上限を超えるものであり、黒化膜の黒色度、熱輻射率は前記した比較例に比べると優れているが、錆発生頻度は、4個/100cm²を超えており、耐錆性が劣っている。

【0034】 以上のようにシャドウマスク用Fe-Ni合金およびFe-Ni-Co合金において仕上げ冷延率、応力除去焼鈍でのT, t, D, P, H₂ (vol %), O₂ (vol %) を本発明規定値内とすることにより、本発明で意図する優れた、耐錆性、黒化処理性が得られることが明らかである。

【0035】 (実施例2) 取鍋精練によって、次の表4に示すような化学成分を有する合金E~Iの鋼塊をそれぞれ調整した。

【0036】

【表4】

(H 以外 は wt %)

合金No	Ni	H(ppm)	Mn	A ₂	Si	Cr	O	N	B	P	S	C	Co
E	41.1	0.3	0.30	0.004	0.04	0.02	0.0020	0.0012	0.0001	0.001	0.0008	0.0023	-
F	40.9	0.6	0.03	<0.001	0.01	0.01	0.0029	0.0014	0.0001	0.002	0.0005	0.0040	0.010
G	42.0	1.0	0.35	0.015	0.02	0.03	0.0016	0.0006	0.0001	0.004	0.0019	0.0015	0.750
H	29.7	1.0	0.34	0.007	0.02	0.01	0.0025	0.0010	0.0001	0.002	0.0006	0.0520	6.620
I	28.1	0.8	0.33	0.015	0.03	0.05	0.0014	0.0012	0.0001	0.001	0.0004	0.0500	16.730

* 【0037】 これらの鋼塊を手入れ後、分塊圧延、表面疵取り、熱間圧延、疵取りして得られた熱延コイルを用いて、以降、冷延圧延-焼鈍-仕上げ冷延(CR%) -歪取り焼鈍を行ない、板厚0.15mmの合金薄板No. 21~No. 41を得、仕上げ冷延、歪取り焼鈍は、次の表5に示す条件にて行なった。耐錆性の評価は、これらの供試材について、JIS Z 2371による塩水噴霧試験を8時間行ない点錆発生頻度を調べることにより行ない、また、これらの合金板のメッキ性は脱脂→酸洗の前処理後、厚さ1μmのAgメッキを施した後、450℃×5min大気中で加熱し、メッキフクレの発生の有無を50倍に拡大して観察することにより調べたもので、これらの結果は表6において示す如くである。

【0038】

【表5】

材料 No.	合金 No.	仕上げ 冷延率 (CR%)	応力除去 焼鈍温度 T (°C)	応力除去 焼鈍時間 t (sec)	応力除去焼鈍 雰囲気露点 D.P (°C)	応力除去焼鈍雰囲気*)	
						H ₂ (vol%)	O ₂ (vol%)
21	F	31	500	1	- 50	5	0.01
22	G	13	500	1	- 50	5	0.01
23	E	25	550	10	- 30	5	0.01
24	F	25	400	5	- 50	3	0.005
25	F	29	480	500	- 60	3	0.01
26	E	29	520	0	- 40	4	0.01
27	E	23	530	60	- 25	2	0.01
28	G	19	450	2	- 65	2	0.005
29	F	15	450	0.5	- 40	8	0.005
30	E	23	450	300	- 55	0	0.01
31	F	19	450	30	- 55	1	0.02
32	F	15	500	1	- 50	1	0.01
33	E	15	540	0.5	- 30	1	0.005
34	G	17	500	1	- 50	3	0.005
35	E	23	450	60	- 40	2	0.01
36	F	29	500	1	- 50	2	0.01
37	G	23	500	1	- 50	4	0.0001
38	E	29	520	180	- 50	5	0.01
39	F	25	500	30	- 35	5	0.005
40	H	29	500	1	- 50	2	0.01
41	I	29	500	1	- 50	2	0.01

*) 残部: N₂

【0039】

【表6】

材料 No.	合金 No.	点錆発生頻度 ¹⁾ (個/100cm ²)	Agメッキ ²⁾ 性
21	F	4	×
22	G	12	○
23	F	5	△
24	F	10	○
25	F	4	×
26	E	11	○
27	E	5	×
28	G	11	○
29	F	10	○
30	E	5	×
31	F	5	×
32	F	0	◎
33	E	1	◎
34	G	2	◎
35	E	1	◎
36	F	0	◎
37	G	2	◎
38	E	1	◎
39	F	0	◎
40	H	0	◎
41	I	0	◎

1) JIS Z 2371 による塩水噴霧試験での8時間テスト後に評価

2) 評価基準: ◎ ふくれ数個 0個/10 cm²
○ " 1個/10 cm²
△ " 2~4個/10 cm²
× " 5個以上/10 cm²

【0040】上記表5, 表6に示した結果から明らかのように、本発明範囲内の仕上げ冷延率、応力除去焼鈍条件による材料No. 32~No. 41の各材は、点錆発生頻度が低く、耐錆性に優れており、かつAgメッキ性も本発明で意図する優れたレベルを示している。このように、Coを含有する材料No. 40およびNo. 41は同様に優れた特性を示している。

【0041】これに対して、材料No. 21, No. 23, No. 25, No. 26, No. 30, No. 31はそれぞれ、仕上げ冷延率が本発明規定上限を超えるもの、Tが本発明規定上限を超えるもの、tが本発明規定上限を超えるもの、*50

*もの、D. Pが本発明規定上限を超えるもの、H₂ (vol %)が本発明規定下限未満のもの、O₂ (vol %)が本発明規定上限を超えるものであり、点錆発生頻度は4個/100 cm²以下であるがAgメッキ性は発明例に比べて劣っている。

【0042】一方、材料No. 22, No. 24, No. 26, No. 28, No. 29はそれぞれ、仕上げ冷延率が本発明規定下限未満のもの、Tが本発明規定下限未満のもの、tが本発明規定下限未満のもの、D. Pが本発明規定下限未満のもの、H₂ (vol %)が本発明規定上限を超えるものであり、Agメッキ性は前記した比較例に比べる

と優れているが、錆発生頻度は、4個/100cm²を超えており、耐錆性が劣っている。

【0043】以上説明したようにICリードフレーム用Fe-Ni合金およびFe-Ni-Co合金において仕上げ冷延率、応力除去焼鈍でのT、t、D、P、H₂ (vol %)、O₂ (vol %)を本発明規定値内とすることにより、本発明の目的とする優れた、耐錆性、メッキ性が得られることが明らかである。

【0044】

*【発明の効果】以上詳述したような、本発明によれば、耐錆性が優れ、かつ優れた表面処理性、すなわち、シャドウマスク用Fe-Ni合金およびFe-Ni-Co合金では優れた黒化処理性、ICリードフレーム用Fe-Ni合金およびFe-Ni-Co合金では優れたメッキ性を有し、これらの性能を必要とする各種の機能材料に用いられるFe-Ni合金薄板およびFe-Ni-Co合金薄板を適切に提供することができるものであるから、工業的に有利な効果をもたらされ、その効果の大きい発明である。

*

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 2 C 38/40

(72) 発明者 大北 智良

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-073452
(43)Date of publication of application : 15.03.1994

(51)Int.Cl. C21D 8/02
C21D 9/46
C22C 19/03
C22F 1/10
// C22C 38/00
C22C 38/40

(21)Application number : 05-062445 (71)Applicant : NKK CORP
(22)Date of filing : 01.03.1993 (72)Inventor : INOUE TADASHI
YAMADA MAKOTO
TSURU KIYOSHI
OKITA TOMOYOSHI

(30)Priority
Priority number : 04 78503 Priority date : 28.02.1992 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF FE-NI ALLOY THIN SHEET AND FE-NI-CO ALLOY THIN SHEET EXCELLENT IN RUSTING RESISTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an Fe-Ni alloy thin sheet and an Fe-Ni-Co alloy thin sheet in which rusting resistance and surface treatability are excellent, i.e., as for an alloy for a shadow mask, blackening treatability is excellent, and as for an alloy for an IC lead frame, platability is excellent and used for various functional materials.

CONSTITUTION: At the time of producing a coil or a hoop by subjecting an Fe-Ni alloy and an Fe-Ni-Co alloy steel strip contg. 26 to 52% Ni, ≤0.04% Si, ≤0.35% Mn, ≤0.05% Cr and ≤20.0% Co to cold rolling and annealing repeatedly for one or ≤ two times and thereafter executing finish cold rolling and stress relief annealing, it executed in such a manner that the finish cold rolling rate (CR%) is regulated to 15 to 29%, and as for the stress relief annealing, the temp. (T°C) is regulated to 450 to 540°C, the holding time (t, sec) is regulated to 0.5 to 300sec, the dew point (D. P. °C) of the atmosphere is regulated to -30 to -60°C and it is formed of 1 to 5vol. H₂ and ≤0.01vol% O₂, and the balance N₂.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the manufacturing method of the Fe-nickel alloy sheet metal used as various functional materials, such as a shadow mask for the color picture tubes, and IC leadframe, and Fe-nickel-Co alloy sheet metal.

[0002] The Fe-nickel alloy and Fe-nickel-Co alloy which contain nickel 26 to 52% show a low coefficient of thermal expansion, and are widely used in the temperature region ranging from the room temperature to 300 degrees C as various kinds of functional materials, such as a shadow mask for the color picture tubes, and IC leadframe.

[0003] However, such material tends [very] to generate rust, for example, during the manufacturing process of an alloy steel band, and manufacture of various kinds of above-mentioned devices, some of steel strips and steel plates sometimes **** plentifully, improvement in ****-proof is desired strongly, and in order to solve this problem, the following advanced technology is known. That is, in JP,60-21331,A, addition of Cr and Co has attained improvement in the ****-proof of a Fe-nickel system Invar alloy.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, although ****-proof is raised in said conventional advanced technology, there is a problem that degradation of plating nature is caused in degradation of melanism processability and the alloy for IC leadframes in the alloy for shadow masks by the addition of Cr by which it is characterized, respectively with this technology.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In view of the actual condition which was described above, examination is originated in piles, and this invention succeeds in offering the manufacture method of the Fe-nickel alloy sheet metal used as various kinds of functional materials, such as a shadow mask for the color picture tubes which is excellent in ****-proof and has necessary surface treatment nature, and IC leadframe, and Fe-nickel-Co alloy sheet metal, and is as the following. In addition, in this this invention, necessary surface treatment nature means the thing of plating nature with melanism processability and the alloy for IC leadframes with the alloy for shadow masks for the color picture tubes.

[0006] (1) At wt%, it is nickel:34-52%. Less than [Si:0.04%] Less than [Mn:0.35%] and less than [Cr:0.05%] are contained. The Fe-nickel alloy steel band with which the remainder consists of Fe and an unescapable impurity Cold-rolling, In carrying out stress relieving annealing and manufacturing a coil or a hoop annealing -- finishing cold-rolling 1 time or after repeating twice or more -- Temperature (T degrees C) for the aforementioned stress relieving annealing 15 to 29% 450-540 degrees C, [the aforementioned rate of finishing cold-rolling (CR%)] The manufacture method of Fe-nickel alloy sheet metal excellent in ****-proof characterized by setting [the holding time (t and sec)] the remainder to N2 for the dew-point (D. P.***) of 0.5-300sec and atmosphere by -30--60 degree C, H2:1-5vol %, and below O2:0.01 vol %.

[0007] (2) At wt% nickel:34-52% Less than [Si:0.05%] Less than [Mn:0.35%], less than [Cr:0.05%], and less than Co:1%] are contained. The Fe-nickel alloy steel band with which the remainder consists of Fe and an unescapable impurity Cold-rolling, In carrying out stress relieving annealing and manufacturing a coil or a hoop annealing -- finishing cold-rolling 1 time or after repeating twice or more -- Temperature (T degrees C) for the aforementioned stress relieving annealing 15 to 29% 450-540 degrees C, [the aforementioned rate of finishing cold-rolling (CR%)] The manufacture method of Fe-nickel-Co alloy sheet metal excellent in ****-proof characterized by setting [the holding time (t and sec)] the remainder to N2 for the dew-point (D. P.***) of 0.5-300sec and atmosphere by -30--60 degree C, H2:1-5vol %, and below O2:0.01 vol %.

[0008] (3) wt% nickel:26-38% Less than [Si:0.05%] 0.05% or less, exceed Co:1% and even 20% is contained. less than Mn:0.35%] and Cr: -- The Fe-nickel alloy steel band with which the remainder consists of Fe and an unescapable impurity Cold-rolling, In carrying out stress relieving annealing and manufacturing a coil or a hoop annealing -- finishing cold-rolling 1 time or after repeating twice or more -- Temperature (T degrees C) for the aforementioned stress relieving annealing 15 to 29% 450-540 degrees C, [the aforementioned rate of finishing cold-rolling (CR%)] The manufacture method of Fe-nickel-Co alloy sheet metal excellent in ****-proof characterized by setting [the holding time (t and sec)] the remainder to N2 for the dew-point (D. P.***) of 0.5-300sec and atmosphere by -30--60 degree C, H2:1-5vol %, and below O2:0.01 vol %.

[0009]

[Function] When this invention which was described above was explained further, this invention person etc. acquired the following knowledge that the Fe-nickel system alloy sheet metal and Fe-nickel-Co alloy sheet metal which are used as various kinds of functional materials, such as a shadow mask for the color picture tubes which is excellent in ****-proof and has necessary surface treatment nature from a viewpoint mentioned above, and IC leadframe, should be developed, as a result of repeating research wholeheartedly. That is, it can be excellent in this alloy steel band with cold-rolling, it is excellent in annealing finishing cold-rolling 1 time or after repeating twice or more, and by adjusting the rate of finishing cold-rolling, the temperature at the time of stress relieving annealing, time, atmosphere, and a dew-point within the limits of predetermined in carrying out stress relieving annealing and manufacturing a coil or a hoop, and ****-proof can obtain the aforementioned Fe-nickel alloy sheet metal and Fe-nickel-Co alloy sheet metal which have necessary surface treatment nature.

[0010] It is as the following when the details of the reason for limitation of the chemical-composition range are first described about this this invention.

[0011] nickel is the fundamental component of this alloy, it is the element to which a coefficient of thermal expansion is changed, and the upper limit of the average coefficient of thermal expansion in the 30-100-degree C temperature region demanded in order to prevent generating of a color gap as an object for color picture tube shadow masks (only henceforth the object for shadow masks) is 2.0×10^{-6} /degree C. If the amount of nickel which fulfills the conditions of this average coefficient of thermal expansion is in a Fe-nickel alloy, it is 34 - 38% of within the limits. Therefore, as an object for the color picture tubes for shadow masks, you should limit the amount of nickel to 34 - 38% of within the limits. In addition, the desirable amount of nickel which within the limits of such an amount of nickel also reduces an average coefficient of thermal expansion, and deals in it is 35 - 37%, and the still more desirable amount of nickel which this average coefficient of thermal expansion is reduced more, and deals in it further is 35.5 - 36.5%.

[0012] In addition, even when it contains Co 0.001 to 1.0%, the amount of nickel with which are satisfied of the above-mentioned upper limit of an average coefficient of thermal expansion is 34 - 38%. Even in such a case, the desirable amount of nickel in which an average coefficient of thermal expansion is reduced is 35 - 37%. Moreover, in the case of the Fe-nickel-Co alloy containing 1.0 - 6.0% of Co, the amount range of nickel with which the conditions of an average coefficient of thermal expansion mentioned above are filled is 30 - 38%, and when the amount of nickel makes 30 - 33%, and the amount of Co(es) 3 - 6%, an average coefficient of thermal expansion becomes what was still lower excellent.

[0013] Moreover, as an object for IC leadframes, in order to maintain the adjustment of thermal expansion with a semiconductor device, glass, ceramics, etc., it is required to make the amount of nickel into ** and 52% or less 38%. Therefore, as an object for IC leadframes, you should limit the amount of nickel to 38% ** and 52% or less of within the limits. In addition, the amount of nickel is chosen appropriately, corresponding to coefficients of thermal expansion, such as a semiconductor device, glass, and ceramics, also in within the limits of such an amount of nickel.

[0014] In addition, even when it contains Co 0.001 to 1.0%, the amount of nickel for maintaining the adjustment of the thermal expansion as an object for IC leadframes exceeds 38%, and is 52% or less. Moreover, although the Fe-nickel-Co alloy is also made into the object of this invention as a charge of IC leadframe material, it is possible to maintain the adjustment of the thermal expansion as an object for IC leadframes in this case, if it is Co:5-20% and nickel:26-33% of within the limits.

[0015] For surface treatment nature reservation of this alloy, Mn is a detrimental element and decreasing is desirable. If the amount of Mn exceeds 0.35%, improvement in the plating nature in the improvement in melanism processability in the Fe-nickel alloy for shadow masks and a Fe-nickel-Co alloy, the Fe-nickel alloy for IC leadframes, and a Fe-nickel-Co alloy will not be accepted by rationalization of the manufacture method which the uneven oxide film of Mn produces and mentions later at the time of the stress relieving annealing of an alloy steel band, either. Therefore, the amount of Mn made 0.35% the upper limit.

[0016] Cr is an element mixed unescapable at the time of the ingot of this alloy, and if this amount of Cr(s) exceeds 0.05%, the firm oxide film of Cr arises at the time of the stress relieving annealing of an alloy steel band, and it cannot be secured by rationalization of the manufacture method which the plating nature in the melanism processability in the Fe-nickel alloy for shadow masks and a Fe-nickel-Co alloy, the Fe-nickel alloy for IC leadframes, and a Fe-nickel-Co alloy mentions later, either. Therefore, the amount of Cr(s) made 0.05% the upper limit.

[0017] Although used as a deoxidation element at the time of the ingot of this alloy, the uneven oxide film of Si arises at the time of the stress relieving annealing of an alloy steel band, and Si cannot secure the melanism processability in the alloy for shadow masks, and plating nature in the alloy for IC leadframes by rationalization of the manufacture method mentioned later, either, if it exceeds 0.04%. Therefore, the amount of Si made 0.04% the upper limit.

[0018] In addition, everything but nickel, Mn, Cr, and Si that was described above in this alloy is C:0.0600% or less, O:0.0030% or less, S:0.0030% or less, P:0.0050% or less, N:0.0020% or less, below aluminum:0.020 %, and H:2.0 ppm. It is desirable that they are the following within the limits.

[0019] now -- for attaining reservation of surface treatment nature on the rust-proof disposition in this invention -- this alloy -- cold-rolling and annealing -- the temper rolling 1 time or after repeating twice or more -- it faces carrying out stress relieving annealing and manufacturing, and rationalization of the aforementioned rate of temper rolling and stress-relieving-annealing conditions is indispensable

[0020] The very thin precise oxide film with a thickness of 20A or less in which it raises ****-proof, the rate of finishing cold-rolling (CR) securing the surface treatment nature of this alloy also under the optimal stress relieving annealing later

mentioned at less than 15%, and it deals is not formed, and outstanding ****-proof is not obtained. On the other hand, if this CR exceeds 29%, under the optimal stress relieving annealing, the above-mentioned precise oxide film becomes thick too much, and the surface treatment nature of this alloy cannot be secured. Therefore, the rate of finishing cold-rolling was determined as 15 - 29%.

[0021] As conditions for stress relieving annealing, they are dew-point (D. P.**)-30--60 degree C in the temperature (T degrees C) of 450-540 degrees C, holding-time (t and sec) 0.5-300sec, and atmosphere, and controlled-atmosphere composition. H2:1-5vol %, below O2:0.01 vol %, N2: Consider as **. The improvement in outstanding ****-proof meant by this invention and reservation of surface treatment nature can be attained.

[0022] That is, T is less than 450 degrees C, and t is 0.5sec(s). Securing surface treatment nature, in case following or D.P. carries out this alloy at less than -60 degrees C and H2 carries out stress relieving annealing under optimum conditions in 5vol(s) % **, the very thin precise oxide film with a thickness of 20A or less in which ****-proof is raised and it deals is not formed, and outstanding ****-proof is not obtained.

[0023] Moreover, T is 540-degree-C ** and t is 300sec(s). A precise oxide film becomes thick too much, and ** or D.P-30-degree-C super-**** cannot secure the surface treatment nature of this alloy, even when H2 carries out this alloy under by 1vol % and O2 carries out stress relieving annealing under optimum conditions in 0.01vol(s) % **.

[0024] as mentioned above -- as the conditions for stress relieving annealing -- T:450-540 degrees C and t:0.5-300 -- N2; ** was defined, respectively sec, D.P.: -30--60 degree-C, and gas composition: H2;1-5vol % and below O2;0.01vol % [0025]

[Example] It is as the following, when a concrete example is explained further, although based on this invention.

[0026] (Example 1) This invention persons adjusted the steel ingot of alloy A-D which has a chemical composition as shown in the next table 1 by ladle refinement, respectively.

[0027]

[Table 1]

(H 以 外 は wt %)

合金No	Ni	H(ppm)	Mn	Al	Si	Cr	O	N	B	P	S	C	Co
A	35.7	0.4	0.25	0.005	0.002	0.01	0.0009	0.0007	0.0001	0.001	0.0003	0.0014	-
B	36.4	1.0	0.05	0.010	0.04	0.02	0.0025	0.0015	0.0001	0.004	0.0018	0.0047	0.010
C	36.1	0.8	0.13	0.010	0.01	0.03	0.0017	0.0012	0.0001	0.001	0.0007	0.0022	0.520
D	31.9	0.5	0.35	0.010	0.04	0.04	0.0021	0.0015	<0.0001	0.001	0.0005	0.0018	5.2

[0028] Slabbing, surface *****, and the hot-rolling coil obtained by hot-rolling and *****(ing) are used after taking care of these steel ingots, and it is cold rolling-annealing-finishing cold-rolling (CR%) henceforth. - It annealed by having been distorted and alloy sheet metal No.1-No.20 of 0.15mm of board thickness were obtained. It was distorted and finishing cold-rolling and the conditions shown in the next table 2 performed annealing. After evaluation of ***** performing the salt spray test by JISZ2371 about these test specimens for 8 hours, performing it by investigating spotted rust generating frequency and using these alloy boards as a flat mask by etching further, a mask is annealed at 810 degrees C, and it is 550 degree-Cx8min after press forming. The degree of black of a melanism film was investigated on conditions, and those results were shown in Table 3.

[0029]

[Table 2]

材料 No	合金 No	仕上げ 冷延率 (CR%)	応力除去 焼鈍温度 T (°C)	応力除去 焼鈍時間 L (sec)	応力除去焼鈍 雰囲気露点 D.P (°C)	応力除去焼鈍雰囲気*	
						H ₂ (vol%)	O ₂ (vol%)
1	A	35	500	1	- 55	1	0.01
2	A	10	500	1	- 55	1	0.01
3	C	17	560	10	- 40	3	0.01
4	C	17	420	10	- 40	3	0.005
5	C	21	450	350	- 50	3	0.005
6	B	21	450	0	- 50	5	0.01
7	B	25	450	60	- 28	5	0.01
8	A	25	540	60	- 70	4	0.01
9	B	29	540	30	- 30	10	0.01
10	C	29	540	120	- 30	0	0.01
11	A	29	540	120	- 60	2	0.02
12	A	17	500	0.5	- 55	3	0.01
13	B	17	450	0.5	- 60	3	0.01
14	C	21	500	300	- 50	1	0.005
15	A	21	500	1	- 55	2	0.001
16	C	29	480	10	- 30	5	0.005
17	A	25	500	1	- 55	4	0.01
18	C	15	500	1	- 55	1	0.01
19	B	29	540	120	- 40	4	0.001
20	D	29	480	10	- 30	5	0.005

*) 残部: N₂

[0030]

[Table 3]

材料 No.	合金 No.	点錆発生頻度 ¹⁾ (個/100cm ²)	黒化膜の ²⁾ 黒色度	熱輻射 ³⁾ 率
1	A	4	×	0.42
2	A	11	○	0.59
3	C	4	×	0.43
4	C	10	○	0.60
5	C	4	△	0.52
6	B	9	○	0.59
7	B	5	△	0.53
8	A	10	○	0.58
9	B	9	○	0.58
10	C	4	×	0.47
11	A	5	△	0.51
12	A	0	◎	0.63
13	B	1	◎	0.64
14	C	2	◎	0.62
15	A	0	◎	0.63
16	C	2	◎	0.60
17	A	0	◎	0.63
18	C	1	◎	0.62
19	B	1	◎	0.61
20	D	1	◎	0.61

- 1) JIS Z 2371 による塩水噴霧試験での8時間テスト後に評価
2) 評価基準: ◎ 極めて良好, ○ 良好, △ やや悪い, × 悪い
3) 黒体を1.0とした値

[0031] Each ** of material No.12-No.20 by the rate of finishing cold-rolling of this invention within the limits and stress-relieving-annealing conditions shows the outstanding level which is low as for spotted rust generating frequency, and is excellent in ****-proof, and also means the degree of black of a melanism film by this invention so that clearly from the result shown in the above-mentioned table 2 and Table 3. The rate of thermal radiation of such material is a value when setting blackbody to 1.0, shows the value of 0.60-0.64 and shows the high value compared with the example of comparison mentioned later. Material No.20 containing Co show the similarly excellent property.

[0032] Material No.1, No.3, No.5, No.7, No.10, and No.11 [on the other hand,] That to which the rate of finishing cold-rolling exceeds this invention convention upper limit, respectively, the thing to which T exceeds this invention convention upper limit, That to which t exceeds this invention convention upper limit, the thing to which D.P exceeds this invention convention upper limit, the thing to which H2 (vol %) exceeds this invention convention upper limit, and O2 (vol %) are the things of under this invention convention minimum. Spotted rust generating frequency is 4 piece / 100cm². Although it is the following, the degree of black of a melanism film is inferior compared with the example of invention, and the rate of thermal radiation is also inferior compared with the example of this invention.

[0033] On the other hand, material No.2, No.4, No.6, No.8, and No.9, respectively The thing t of under this invention convention minimum The thing of under this invention convention minimum, [the rate of finishing cold-rolling] [the thing of under this invention convention minimum, and T] D. Although P exceeds the thing of under this invention convention minimum, H2 (vol %) exceeds this invention convention upper limit and the degree of black of a melanism film and the rate of thermal radiation are excellent compared with said example of comparison, rust generating frequency is 4 piece / 100cm². It has exceeded. ****-proof is inferior.

[0034] It is clear by finishing in the Fe-nickel alloy for shadow masks, and a Fe-nickel-Co alloy as mentioned above, and making T in the rate of cold-rolling, and stress relieving annealing, t, D.P, and H2 (vol %) and O2 (vol %) into the inside of this invention default value that outstanding ****-proof meant by this invention and melanism processability are obtained.

[0035] (Example 2) The steel ingot of alloy E-I which has a chemical composition as shown in the next table 4 by ladle refinement was adjusted, respectively.

[0036]

[Table 4]

(H以外はwt%)

合金名	NI	H(ppm)	Mn	A2	Si	Cr	O	N	B	P	S	C	Co
E	41.1	0.3	0.30	0.004	0.04	0.02	0.0020	0.0012	0.0001	0.001	0.0008	0.0023	-
F	40.9	0.6	0.03	<0.001	0.01	0.01	0.0029	0.0014	0.0001	0.002	0.0005	0.0040	0.010
G	42.0	1.0	0.35	0.015	0.02	0.03	0.0016	0.0006	0.0001	0.004	0.0019	0.0015	0.750
H	29.7	1.0	0.34	0.007	0.02	0.01	0.0025	0.0010	0.0001	0.002	0.0006	0.0520	6.620
I	28.1	0.8	0.33	0.015	0.03	0.05	0.0014	0.0012	0.0001	0.001	0.0004	0.0500	16.730

[0037] Slabbing, surface ***** , and the hot-rolling coil obtained by hot-rolling and ***** (ing) are used after taking care of these steel ingots, and it is cold-rolled rolling-annealing-finishing cold-rolling (CR%) henceforth. - It annealed by having been distorted and alloy sheet metal No.21-No.41 of 0.15mm of board thickness were obtained, it was distorted and annealing was performed on finishing cold-rolling and the conditions shown in the next table 5. Evaluation of ****-proof is investigating deed spotted rust generating frequency for the salt spray test by JISZ2371 about these test specimens for 8 hours. A deed and the plating nature of these alloy boards are 1 micrometer after pretreatment of degreasing -> pickling, and in thickness. 450 degree-Cx5min after giving Ag plating It seems that it heats in the atmosphere, and it is what was investigated by expanding the existence of generating of plating blistering by 50 times, and observing it, and these results are shown in Table 6.

[0038]

[Table 5]

材料 No.	合金 No.	仕上げ 冷延率 (CR%)	応力除去 焼鈍温度 T (°C)	応力除去 焼鈍時間 t (sec)	応力除去焼鈍 雰囲気露点 D.P (°C)	応力除去焼鈍雰囲気 ^{*)}	
						H ₂ (vol%)	O ₂ (vol%)
21	F	31	500	1	- 50	5	0.01
22	G	13	500	1	- 50	5	0.01
23	E	25	550	10	- 30	5	0.01
24	F	25	400	5	- 50	3	0.005
25	F	29	480	500	- 60	3	0.01
26	E	29	520	0	- 40	4	0.01
27	E	23	530	60	- 25	2	0.01
28	G	19	450	2	- 65	2	0.005
29	F	15	450	0.5	- 40	8	0.005
30	E	23	450	300	- 55	0	0.01
31	F	19	450	30	- 55	1	0.02
32	F	15	500	1	- 50	1	0.01
33	E	15	540	0.5	- 30	1	0.005
34	G	17	500	1	- 50	3	0.005
35	E	23	450	60	- 40	2	0.01
36	F	29	500	1	- 50	2	0.01
37	G	23	500	1	- 50	4	0.0001
38	E	29	520	180	- 50	5	0.01
39	F	25	500	30	- 35	5	0.005
40	H	29	500	1	- 50	2	0.01
41	I	29	500	1	- 50	2	0.01

*) 残部: N₂

[0039]
[Table 6]

材料 No.	合金 No.	点錆発生頻度 ¹⁾ (個/100cm ²)	Agメッキ ²⁾ 性
21	F	4	×
22	G	12	○
23	F	5	△
24	F	10	○
25	F	4	×
26	E	11	○
27	E	5	×
28	G	11	○
29	F	10	○
30	E	5	×
31	F	5	×
32	F	0	◎
33	E	1	◎
34	G	2	◎
35	E	1	◎
36	F	0	◎
37	G	2	◎
38	E	1	◎
39	F	0	◎
40	H	0	◎
41	I	0	◎

- 1) JIS Z 2371 による塩水噴霧試験での8時間テスト後に評価
 2) 評価基準: ◎ ふくれ数個 0個/10 cm²
 ○ " " 1個/10 cm²
 △ " " 2~4個/10 cm²
 × " " 5個以上/10 cm²

[0040] The outstanding level which each ** of material No.32-No.41 by the rate of finishing cold-rolling of this invention within the limits and stress-relieving-annealing conditions has low spotted rust generating frequency, and is excellent in ****-proof, and also means Ag plating nature by this invention is shown so that clearly from the result shown in the above-mentioned table 5 and Table 6. Thus, material No.40 containing Co and No.41 show the similarly excellent property.

[0041] Material No.21, No.23, No.25, No.26, No.30, and No.31 on the other hand, respectively That to which the rate of finishing cold-rolling exceeds this invention convention upper limit, the thing to which T exceeds this invention convention upper limit, the thing to which t exceeds this invention convention upper limit, the thing to which D.P exceeds this invention convention upper limit, and H2 (vol %) exceed the thing of under this invention convention minimum, and O2 (vol %) exceeds this invention convention upper limit. Being, spotted rust generating frequency is 4 piece / 100cm². Although it is the following, Ag plating nature is inferior compared with the example of invention.

[0042] On the other hand, material No.22, No.24, No.26, No.28, and No.29, respectively The thing of under this invention convention minimum and D.P exceed the thing of under this invention convention minimum, and H2 (vol %) exceeds [the rate of finishing cold-rolling / the thing of under this invention convention minimum, and t] this invention convention upper limit, and although the thing of under this invention convention minimum and T are excellent compared with said example of comparison, Ag plating nature Rust generating frequency is 4 piece / 100cm². It has exceeded. ****-proof is inferior.

[0043] It is clear by finishing in the Fe-nickel alloy for IC leadframes, and a Fe-nickel-Co alloy, and making T in the rate of cold-rolling, and stress relieving annealing, t, D.P, and H2 (vol %) and O2 (vol %) into the inside of this invention default value, as explained above that outstanding ****-proof made into the purpose of this invention and plating nature are obtained.

[0044]

[Effect of the Invention] According to this invention which was explained in full detail above, it excels, and ****-proof has the plating nature excellent in the melanism processability excellent in the outstanding surface treatment nature, i.e., the Fe-nickel alloy for shadow masks, and the Fe-nickel-Co alloy, the Fe-nickel alloy for IC leadframes, and the Fe-nickel-Co alloy, and can offer appropriately the Fe-nickel alloy sheet metal and Fe-nickel-Co alloy sheet metal which are used for various kinds of functional materials which need these performances. An effect advantageous to a certain shell and an industrial target is brought about, and it is large invention of the effect.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

OPERATION

[Function] When this invention which was described above was explained further, this invention person etc. acquired the following knowledge that the Fe-nickel system alloy sheet metal and Fe-nickel-Co alloy sheet metal which are used as various kinds of functional materials, such as a shadow mask for the color picture tubes which is excellent in ****-proof and has necessary surface treatment nature from a viewpoint mentioned above, and IC leadframe, should be developed, as a result of repeating research wholeheartedly. That is, it can be excellent in this alloy steel band with cold-rolling, it is excellent in annealing finishing cold-rolling 1 time or after repeating twice or more, and by adjusting the rate of finishing cold-rolling, the temperature at the time of stress relieving annealing, time, atmosphere, and a dew-point within the limits of predetermined in carrying out stress relieving annealing and manufacturing a coil or a hoop, and ****-proof can obtain the aforementioned Fe-nickel alloy sheet metal and Fe-nickel-Co alloy sheet metal which have necessary surface treatment nature.

[0010] It is as the following when the details of the reason for limitation of the chemical-composition range are first described about this this invention.

[0011] nickel is the fundamental component of this alloy, it is the element to which a coefficient of thermal expansion is changed, and the upper limit of the average coefficient of thermal expansion in the 30-100-degree C temperature region demanded in order to prevent generating of a color gap as an object for color picture tube shadow masks (only henceforth the object for shadow masks) is 2.0×10^{-6} /degree C. If the amount of nickel which fulfills the conditions of this average coefficient of thermal expansion is in a Fe-nickel alloy, it is 34 - 38% of within the limits. Therefore, as an object for the color picture tubes for shadow masks, you should limit the amount of nickel to 34 - 38% of within the limits. In addition, the desirable amount of nickel which within the limits of such an amount of nickel also reduces an average coefficient of thermal expansion, and deals in it is 35 - 37%, and the still more desirable amount of nickel which this average coefficient of thermal expansion is reduced more, and deals in it further is 35.5 - 36.5%.

[0012] In addition, even when it contains Co 0.001 to 1.0%, the amount of nickel with which are satisfied of the above-mentioned upper limit of an average coefficient of thermal expansion is 34 - 38%. Even in such a case, the desirable amount of nickel in which an average coefficient of thermal expansion is reduced is 35 - 37%. Moreover, in the case of the Fe-nickel-Co alloy containing 1.0 - 6.0% of Co, the amount range of nickel with which the conditions of an average coefficient of thermal expansion mentioned above are filled is 30 - 38%, and when the amount of nickel makes 30 - 33%, and the amount of Co(es) 3 - 6%, an average coefficient of thermal expansion becomes what was still lower excellent.

[0013] Moreover, as an object for IC leadframes, in order to maintain the adjustment of thermal expansion with a semiconductor device, glass, ceramics, etc., it is required to make the amount of nickel into ** and 52% or less 38%. Therefore, as an object for IC leadframes, you should limit the amount of nickel to 38% ** and 52% or less of within the limits. In addition, the amount of nickel is chosen appropriately, corresponding to coefficients of thermal expansion, such as a semiconductor device, glass, and ceramics, also in within the limits of such an amount of nickel.

[0014] In addition, even when it contains Co 0.001 to 1.0%, the amount of nickel for maintaining the adjustment of the thermal expansion as an object for IC leadframes exceeds 38%, and is 52% or less. Moreover, although the Fe-nickel-Co alloy is also made into the object of this invention as a charge of IC leadframe material, it is possible to maintain the adjustment of the thermal expansion as an object for IC leadframes in this case, if it is Co:5-20% and nickel:26-33% of within the limits.

[0015] For surface treatment nature reservation of this alloy, Mn is a detrimental element and decreasing is desirable. If the amount of Mn exceeds 0.35%, improvement in the plating nature in the improvement in melanism processability in the Fe-nickel alloy for shadow masks and a Fe-nickel-Co alloy, the Fe-nickel alloy for IC leadframes, and a Fe-nickel-Co alloy will not be accepted by rationalization of the manufacture method which the uneven oxide film of Mn produces and mentions later at the time of the stress relieving annealing of an alloy steel band, either. Therefore, the amount of Mn made 0.35% the upper limit.

[0016] Cr is an element mixed unescapable at the time of the ingot of this alloy, and if this amount of Cr(s) exceeds 0.05%, the firm oxide film of Cr arises at the time of the stress relieving annealing of an alloy steel band, and it cannot be secured by rationalization of the manufacture method which the plating nature in the melanism processability in the Fe-nickel alloy for shadow masks and a Fe-nickel-Co alloy, the Fe-nickel alloy for IC leadframes, and a Fe-nickel-Co alloy mentions later, either. Therefore, the amount of Cr(s) made 0.05% the upper limit.

[0017] Although used as a deoxidation element at the time of the ingot of this alloy, the uneven oxide film of Si arises at the

time of the stress relieving annealing of an alloy steel band, and Si cannot secure the mechanism processability in the alloy for shadow masks, and plating nature in the alloy for IC leadframes by rationalization of the manufacture method mentioned later, either, if it exceeds 0.04%. Therefore, the amount of Si made 0.04% the upper limit.

[0018] In addition, everything but nickel, Mn, Cr, and Si that was described above in this alloy is C:0.0600% or less, O:0.0030% or less, S:0.0030% or less, P:0.0050% or less, N:0.0020% or less, below aluminum:0.020 %, and H:2.0 ppm. It is desirable that they are the following within the limits.

[0019] now -- for attaining reservation of surface treatment nature on the rust-proof disposition in this invention -- this alloy -- cold-rolling and annealing -- the temper rolling 1 time or after repeating twice or more -- it faces carrying out stress relieving annealing and manufacturing, and rationalization of the aforementioned rate of temper rolling and stress-relieving-annealing conditions is indispensable

[0020] The very thin precise oxide film with a thickness of 20A or less in which it raises ****-proof, the rate of finishing cold-rolling (CR) securing the surface treatment nature of this alloy also under the optimal stress relieving annealing later mentioned at less than 15%, and it deals is not formed, and outstanding ****-proof is not obtained. On the other hand, if this CR exceeds 29%, under the optimal stress relieving annealing, the above-mentioned precise oxide film becomes thick too much, and the surface treatment nature of this alloy cannot be secured. Therefore, the rate of finishing cold-rolling was determined as 15 - 29%.

[0021] As conditions for stress relieving annealing, they are dew-point (D. P. **) -30--60 degree C in the temperature (T degrees C) of 450-540 degrees C, holding-time (t and sec) 0.5-300sec, and atmosphere, and controlled-atmosphere composition. H₂:1-5vol %, below O₂:0.01vol %, N₂: Consider as **. The improvement in outstanding ****-proof meant by this invention and reservation of surface treatment nature can be attained.

[0022] That is, T is less than 450 degrees C, and t is 0.5sec(s). Securing surface treatment nature, in case following or D.P. carries out this alloy at less than -60 degrees C and H₂ carries out stress relieving annealing under optimum conditions in 5vol(s) % **, the very thin precise oxide film with a thickness of 20A or less in which ****-proof is raised and it deals is not formed, and outstanding ****-proof is not obtained.

[0023] Moreover, T is 540-degree-C ** and t is 300sec(s). A precise oxide film becomes thick too much, and ** or D.P-30-degree-C super-**** cannot secure the surface treatment nature of this alloy, even when H₂ carries out this alloy under by 1vol % and O₂ carries out stress relieving annealing under optimum conditions in 0.01vol(s) % **.

[0024] as mentioned above -- as the conditions for stress relieving annealing -- T:450-540 degrees C and t:0.5-300 -- N₂: ** was defined, respectively sec, D.P.: -30--60 degree-C, and gas composition: H₂:1-5vol % and below O₂:0.01vol %

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

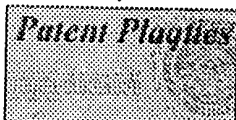
[Claim(s)]

[Claim 1] At wt% nickel:34-52% Less than [Si:0.05%], less than [Mn:0.35%] Less than [Cr:0.05%] is contained. The Fe-nickel alloy steel band with which the remainder consists of Fe and an unescapable impurity Cold-rolling, In carrying out stress relieving annealing and manufacturing a coil or a hoop annealing -- finishing cold-rolling 1 time or after repeating twice or more -- Temperature (T degrees C) for the aforementioned stress relieving annealing 15 to 29% 450-540 degrees C, [the aforementioned rate of finishing cold-rolling (CR%)] The manufacture method of Fe-nickel alloy sheet metal excellent in ****-proof characterized by setting [the holding time (t and sec)] the remainder to N2 for the dew-point (D. P.***) of 0.5-300sec and atmosphere by -30--60 degree C, H2:1-5vol %, and below O2:0.01vol %.

[Claim 2] At wt% nickel:34-52% Less than [Si:0.05%], less than [Mn:0.35%] Less than [Cr:0.05%] Less than [Co:1%] is contained. The Fe-nickel alloy steel band with which the remainder consists of Fe and an unescapable impurity Cold-rolling, In carrying out stress relieving annealing and manufacturing a coil or a hoop annealing -- finishing cold-rolling 1 time or after repeating twice or more -- Temperature (T degrees C) for the aforementioned stress relieving annealing 15 to 29% 450-540 degrees C, [the aforementioned rate of finishing cold-rolling (CR%)] The manufacture method of Fe-nickel-Co alloy sheet metal excellent in ****-proof characterized by setting [the holding time (t and sec)] the remainder to N2 for the dew-point (D. P.***) of 0.5-300sec and atmosphere by -30--60 degree C, H2:1-5vol %, and below O2:0.01vol %.

[Claim 3] wt% nickel:26-38% Less than [Si:0.05%] and less than [Mn:0.35%] 0.05% or less, exceed Co:1% and even 20% is contained. Cr: -- The Fe-nickel alloy steel band with which the remainder consists of Fe and an unescapable impurity Cold-rolling, In carrying out stress relieving annealing and manufacturing a coil or a hoop annealing -- finishing cold-rolling 1 time or after repeating twice or more -- Temperature (T degrees C) for the aforementioned stress relieving annealing 15 to 29% 450-540 degrees C, [the aforementioned rate of finishing cold-rolling (CR%)] The manufacture method of Fe-nickel-Co alloy sheet metal excellent in ****-proof characterized by setting [the holding time (t and sec)] the remainder to N2 for the dew-point (D. P.***) of 0.5-300sec and atmosphere by -30--60 degree C, H2:1-5vol %, and below O2:0.01vol %.

[Translation done.]



AC



JP6073452A2: PRODUCTION OF FE-NI ALLOY THIN SHEET AND FE-NI-CO ALLOY THIN SHEET EXCELLENT IN RUSTING RESISTANCE

[View Images \(1 pages\)](#) | [View INPADOC only](#)

Country: JP Japan

Kind:

Inventor(s): **INOUE TADASHI**
YAMADA MAKOTO
TSURU KIYOSHI
OKITA TOMOYOSHI

Applicant(s): **NKK CORP**
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Issued/Filed Dates: **March 15, 1994 / March 1, 1993**

Application Number: **JP1993000062445**

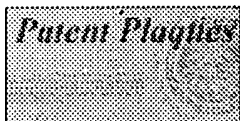
IPC Class: **C21D 8/02; C21D 9/46; C22C 19/03; C22F 1/10; C22C 38/00; C22C 38/40;**

Priority Number(s): **Feb. 28, 1992 JP1992000078503**

Abstract: **Purpose:** To provide an Fe-Ni alloy thin sheet and an Fe-Ni-Co alloy thin sheet in which rusting resistance and surface treatability are excellent, i.e., as for an alloy for a shadow mask, blackening treatability is excellent, and as for an alloy for an IC lead frame, platability is excellent and used for various functional materials.
Constitution: At the time of producing a coil or a hoop by subjecting an Fe-Ni alloy and an Fe-Ni-Co alloy steel strip contg. 26 to 52% Ni, 0.04% Si, 0.35% Mn, 0.05% Cr and 0.0% Co to cold rolling and annealing repeatedly for one or two times and thereafter executing finish cold rolling and stress relief annealing, it executed in such a manner that the finish cold rolling rate (CR%) is regulated to 15 to 29%, and as for the stress relief annealing, the temp. (T°C) is regulated to 450 to 540°C, the holding time (t, sec) is regulated to 0.5 to 300sec, the dew point (D. P. °C) of the atmosphere is regulated to -30 to -60°C and it is formed of 1 to 5vol. H₂ and 0.01vol% O₂, and the balance N₂.
COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

Other Abstract Info: **CHEMABS 121(04)040065Y CAN121(04)040065Y DERABS C94-124304
DERC94-124304**

Foreign References: (No patents reference this one)



**INPADOC
Record**



JP6073452A2: PRODUCTION OF FE-NI ALLOY THIN SHEET AND FE-NI-CO ALLOY THIN SHEET EXCELLENT IN RUSTING RESISTANCE

[View Images \(1 pages\)](#) | [View Full Record](#)

Country: JP Japan

Kind: A2 Document Laid Open to Public Inspection

Inventor(s): INOUE TADASHI
YAMADA MAKOTO
TSURU KIYOSHI
OKITA TOMOYOSHI

Applicant(s): NKK CORP
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Issued/Filed Dates: March 15, 1994 / March 1, 1993

Application Number: JP1993000062445

IPC Class: C21D 8/02; C21D 9/46; C22C 19/03; C22F 1/10; C22C 38/00; C22C 38/40;

ECLA Code: none

Priority Number(s): Feb. 28, 1992 JP1992000078503

Other Abstract Info: CHEMABS 121(04)040065Y CAN121(04)040065Y DERABS C94-124304
DERC94-124304

Foreign References: (No patents reference this one)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-73452

(43)公開日 平成6年(1994)3月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 1 D 8/02		D 7412-4K		
	9/46	P		
C 2 2 C 19/03		M		
C 2 2 F 1/10		A		
// C 2 2 C 38/00	3 0 2	R		

審査請求 未請求 請求項の数3(全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-62445	(71)出願人	000004123 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号
(22)出願日	平成5年(1993)3月1日	(72)発明者	井上 正 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 本鋼管株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平4-78503	(72)発明者	山田 誠 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 本鋼管株式会社内
(32)優先日	平4(1992)2月28日	(72)発明者	鶴 清 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 本鋼管株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 白川 一一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐錆性に優れたFe-Ni合金薄板およびFe-Ni-Co合金薄板の製造方法

(57)【要約】

【目的】 耐錆性、表面処理性即ちシャドウマスク用合金では黒化処理性に優れ、ICリードフレーム用合金ではメッキ性に優れた各種の機能材料に用いられるFe-Ni合金薄板およびFe-Ni-Co合金薄板を提供する。

【構成】 Ni: 26~52%, Si ≤ 0.04%, Mn ≤ 0.35%, Cr ≤ 0.05%, Co ≤ 20.0%を含有するFe-Ni合金およびFe-Ni-Co合金鋼帯を冷延、焼鈍を1回ないし2回以上繰返したのち、仕上げ冷延、応力除去焼鈍してコイルまたはフープを製造するに当り、仕上げ冷延率(CR%)を15~29%、応力除去焼鈍を温度(T°C)を150~540°C、保持時間(t, sec)を0.5~300sec、雰囲気露点(D.P.°C)を-30~-60°C、H₂: 1~5vol%、O₂: 0.01vol%以下で残部をN₂とする。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 wt%で、Ni: 34~52%, Si: 0.05%以下、Mn: 0.35%以下、Cr: 0.05%以下を含有し、残部がFeおよび不可避的不純物からなるFe-Ni合金鋼帯を冷延、焼鈍を1回ないし2回以上繰返したのち、仕上げ冷延、応力除去焼鈍してコイルまたはフープを製造するに当り、前記仕上げ冷延率(CR%)を15~29%、前記応力除去焼鈍を温度(T°C)を450~540°C、保持時間(t, sec)を0.5~300sec、雰囲気露点(D. P. °C)を-30~-60°C、H₂: 1~5vol%、O₂: 0.01vol%以下で残部をN₂とすることを特徴とする耐錆性に優れたFe-Ni合金薄板の製造方法。

【請求項2】 wt%で、Ni: 34~52%, Si: 0.05%以下、Mn: 0.35%以下、Cr: 0.05%以下、

Co: 1%以下を含有し、残部がFeおよび不可避的不純物からなるFe-Ni合金鋼帯を冷延、焼鈍を1回ないし2回以上繰返したのち、仕上げ冷延、応力除去焼鈍してコイルまたはフープを製造するに当り、前記仕上げ冷延率(CR%)を15~29%、前記応力除去焼鈍を温度(T°C)を450~540°C、保持時間(t, sec)を0.5~300sec、雰囲気露点(D. P. °C)を-30~-60°C、H₂: 1~5vol%、O₂: 0.01vol%以下で残部をN₂とすることを特徴とする耐錆性に優れたFe-Ni-Co合金薄板の製造方法。

【請求項3】 wt%で、Ni: 26~38%, Si: 0.05%以下、Mn: 0.35%以下、Cr: 0.05%以下、Co: 1%を超え20%までを含有し、残部がFeおよび不可避的不純物からなるFe-Ni合金鋼帯を冷延、焼鈍を1回ないし2回以上繰返したのち、仕上げ冷延、応力除去焼鈍してコイルまたはフープを製造するに当り、前記仕上げ冷延率(CR%)を15~29%、前記応力除去焼鈍を温度(T°C)を450~540°C、保持時間(t, sec)を0.5~300sec、雰囲気露点(D. P. °C)を-30~-60°C、H₂: 1~5vol%、O₂: 0.01vol%以下で残部をN₂とすることを特徴とする耐錆性に優れたFe-Ni-Co合金薄板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、カラー受像管用シャドウマスク、ICリードフレーム等の各種機能材料として用いられるFe-Ni合金薄板およびFe-Ni-Co合金薄板の製造法に関するものである。

【0002】Niを26~52%含むFe-Ni合金およびFe-Ni-Co合金は室温から300°Cにわたる温度域で低い熱膨張係数を示し、カラー受像管用シャドウマスク、ICリードフレーム等の各種の機能材料として広く用いられている。

【0003】しかしながらこれらの材料は極めて錆を発生し易く、例えば、合金鋼帯の製造工程中や上記した各

2

種の機器の製作中に、鋼帯および鋼板の一部が発錆することが多々あり、耐錆性の向上が強く望まれており、この問題を解決するために、次の先行技術が知られている。即ち特開昭60-21331号公報では、Fe-Ni系インバー合金の耐錆性の向上を、CrおよびCoの添加により達成している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記した従来の先行技術では耐錆性を向上させているが、この技術で特徴とするCrの添加により、シャドウマスク用合金においては、黒化処理性の劣化、また、ICリードフレーム用合金においては、メッキ性の劣化がそれぞれ引き起こされるという問題がある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記したような実情に鑑み、検討を重ねて創案されたものであって、耐錆性に優れ、かつ、所要の表面処理性を有するカラー受像管用シャドウマスク、ICリードフレーム等の各種の機能材料として用いられるFe-Ni合金薄板およびFe-Ni-Co合金薄板の製造方法を提供することに成功したものであって、以下の如くである。なお斯かる本発明において所要の表面処理性とは、カラー受像管用シャドウマスク用合金では、黒化処理性、ICリードフレーム用合金では、メッキ性を意味する。

【0006】(1) wt%で、Ni: 34~52%, Si: 0.04%以下、Mn: 0.35%以下、Cr: 0.05%以下を含有し、残部がFeおよび不可避的不純物からなるFe-Ni合金鋼帯を冷延、焼鈍を1回ないし2回以上繰返したのち、仕上げ冷延、応力除去焼鈍してコイルまたはフープを製造するに当り、前記仕上げ冷延率(CR%)を15~29%、前記応力除去焼鈍を温度(T°C)を450~540°C、保持時間(t, sec)を0.5~300sec、雰囲気露点(D. P. °C)を-30~-60°C、H₂: 1~5vol%、O₂: 0.01vol%以下で残部をN₂とすることを特徴とする耐錆性に優れたFe-Ni合金薄板の製造方法。

【0007】(2) wt%で、Ni: 34~52%, Si: 0.05%以下、Mn: 0.35%以下、Cr: 0.05%以下、Co: 1%以下を含有し、残部がFeおよび不可避的不純物からなるFe-Ni合金鋼帯を冷延、焼鈍を1回ないし2回以上繰返したのち、仕上げ冷延、応力除去焼鈍してコイルまたはフープを製造するに当り、前記仕上げ冷延率(CR%)を15~29%、前記応力除去焼鈍を温度(T°C)を450~540°C、保持時間(t, sec)を0.5~300sec、雰囲気露点(D. P. °C)を-30~-60°C、H₂: 1~5vol%、O₂: 0.01vol%以下で残部をN₂とすることを特徴とする耐錆性に優れたFe-Ni-Co合金薄板の製造方法。

【0008】(3) wt%で、Ni: 26~38%, Si: 0.05%以下、Mn: 0.35%以下、Cr: 0.05%以下

下、Co: 1%超え20%までを含有し、残部がFeおよび不可避的不純物からなるFe-Ni合金鋼帯を冷延、焼鈍を1回ないし2回以上繰返したのち、仕上げ冷延、応力除去焼鈍してコイルまたはフープを製造するに当り、前記仕上げ冷延率(CR%)を15~29%、前記応力除去焼鈍を温度(T°C)を450~540°C、保持時間(t, sec)を0.5~300sec、雰囲気露点(D, P, °C)を-30~-60°C、H₂: 1~5vol%, O₂: 0.01vol%以下で残部をN₂とすることを特徴とする耐錆性に優れたFe-Ni-Co合金薄板の製造方法。

【0009】

【作用】上記したような本発明について更に説明すると、本発明者等は、上述した観点から、耐錆性に優れ、かつ、所要の表面処理性を有するカラー受像管用シャドウマスク、ICリードフレーム等の各種の機能材料として用いられるFe-Ni系合金薄板およびFe-Ni-Co合金薄板を開発すべく、鋭意研究を重ねた結果、次の知見を得た。即ち、本合金鋼帯を冷延、焼鈍を1回ないし2回以上繰返したのち、仕上げ冷延、応力除去焼鈍してコイルまたはフープを製造するに当り、仕上げ冷延率、応力除去焼鈍時の温度、時間、雰囲気、露点を所定の範囲内に調整することにより、耐錆性が優れ、所要の表面処理性を有する前記Fe-Ni合金薄板およびFe-Ni-Co合金薄板を得ることができる。

【0010】斯かる本発明について、先ずその化学成分範囲の限定理由の仔細を述べると、以下の如くである。

【0011】Niは、本合金の基本成分であり、熱膨張係数を変化させる元素であって、カラー受像管シャドウマスク用(以下単にシャドウマスク用という)としては、色ずれの発生を防止するために要求される30~100°Cの温度域における平均熱膨張係数の上限は $2.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ である。この平均熱膨張係数の条件を満たすNi量はFe-Ni合金にあっては34~38%の範囲内である。従って、カラー受像管シャドウマスク用としては、Ni量を34~38%の範囲内に限定すべきである。なお、このようなNi量の範囲内でも、平均熱膨張係数を低下させうる好ましいNi量は35~37%であり、更には、この平均熱膨張係数をより低下させうる更に好ましいNi量は35.5~36.5%である。

【0012】なお、Coを0.001~1.0%含有する場合でも、上記した平均熱膨張係数の上限を満足するNi量は34~38%である。このような場合でも、平均熱膨張係数を低下させる好ましいNi量は35~37%である。また、1.0~6.0%のCoを含有するFe-Ni-Co合金の場合、上述した平均熱膨張係数の条件を満たすNi量範囲は30~38%であり、またNi量は30~33%、Co量は3~6%にすることにより、平均熱膨張係数は更に低く優れたものとなる。

【0013】また、ICリードフレーム用としては、半

導体素子、ガラスおよびセラミックス等の熱膨張係数に応じてNi量は適切に選択される。

【0014】なお、Coを0.001~1.0%含有する場合でも、ICリードフレーム用としての熱膨張の整合性を保つためのNi量は38%超え、52%以下である。また、ICリードフレーム用材料としてはFe-Ni-Co合金も本発明の対象としているが、この場合、Co: 5~20%、Ni: 26~33%の範囲内であれば、ICリードフレーム用としての熱膨張の整合性を保つことが可能である。

【0015】Mnは、本合金の表面処理性確保のためには有害な元素であり、低減することが好ましい。Mn量が0.35%を越えると、Mnの不均一な酸化膜が合金鋼帯の応力除去焼鈍時に生じて後述する製造方法の適正化によってもシャドウマスク用Fe-Ni合金およびFe-Ni-Co合金における黒化処理性向上、ICリードフレーム用Fe-Ni合金およびFe-Ni-Co合金におけるメッキ性の向上が認められない。従ってMn量は0.35%を上限とした。

【0016】Crは、本合金の溶製時に不可避的に混入する元素であって、このCr量が0.05%を超えると、Crの強固な酸化膜が合金鋼帯の応力除去焼鈍時に生じ、シャドウマスク用Fe-Ni合金およびFe-Ni-Co合金における黒化処理性、ICリードフレーム用Fe-Ni合金およびFe-Ni-Co合金におけるメッキ性が後述する製造方法の適正化によっても確保できない。よってCr量は0.05%を上限とした。

【0017】Siは、本合金の溶製時に脱酸元素として用いられるが、0.04%を超えると、Siの不均一な酸化膜が合金鋼帯の応力除去焼鈍時に生じ、後述する製造方法の適正化によってもシャドウマスク用合金における黒化処理性、ICリードフレーム用合金におけるメッキ性が確保できない。よってSi量は0.04%を上限とした。

【0018】なお、本合金において、前記した、Ni, Mn, Cr, Siの他は、C: 0.0600%以下、O: 0.0030%以下、S: 0.0030%以下、P: 0.0050%以下、N: 0.0020%以下、Al: 0.020%以下、H: 2.0ppm以下の範囲内であることが好ましい。

【0019】さて、本発明における耐錆性向上、表面処理性の確保を達成するには、本合金を冷延・焼鈍を1回ないし2回以上繰返したのち調質圧延、応力除去焼鈍して製造するに際して、前記調質圧延率、応力除去焼鈍条件の適正化が必須である。

【0020】仕上げ冷延率(CR)は15%未満では、後述する最適な応力除去焼鈍下でも、本合金の表面処理性を確保しつつ、耐錆性を向上させうる厚さ20Å以下の極めて薄い緻密な酸化膜が形成されず、優れた耐錆性

5

が得られない。一方このCRが29%を越えると、最適な応力除去焼鈍下で、上記した緻密な酸化膜が厚くなりすぎ、本合金の表面処理性が確保できない。よって、仕上げ冷延率は15~29%と定めた。

【0021】応力除去焼鈍の条件としては、温度(T℃)450~540℃、保持時間(t, sec)0.5~300sec、雰囲気中の露点(D. P. °C) -30~-60℃、

雰囲気ガス組成 H₂: 1~5 vol %、

O₂: 0.01 vol %以下、

N₂: 残

とすることにより、本発明で意図する優れた耐錆性の向上、および表面処理性の確保を達成することができる。

【0022】すなわち、Tが450℃未満、または、tが0.5sec 未満またはD. P. が-60℃未満、またはH₂が5 vol %超では、本合金を最適条件下で応力除去焼鈍する際に表面処理性を確保しつつ、耐錆性を向上させる厚さ20Å以下の極めて薄い緻密な酸化膜が形成されず、優れた耐錆性が得られない。

【0023】また、Tが540℃超、またはtが300sec 超、またはD. Pが-30℃超またはH₂が1 vol %未満、または、O₂が0.01 vol %超では、本合金を最適条件下で応力除去焼鈍する場合でも、緻密な酸化膜が厚くなりすぎ、本合金の表面処理性が確保できない。

【0024】以上より、応力除去焼鈍の条件として、

T: 450~540℃、

t: 0.5~300sec、

D. P. : -30~-60℃、

ガス組成: H₂; 1~5 vol %、

O₂; 0.01 vol %以下、

N₂; 残

をそれぞれ定めた

【0025】

【実施例】本発明によるものの具体的な実施例について更に説明すると以下の如くである。

【0026】(実施例1)本発明者らは取鍋精練によって、次の表1に示すような、化学成分を有する合金A~Dの鋼塊をそれぞれ調整した。

【0027】

【表1】

合金No.	A	B	C	D
Ni	35.7	36.4	36.1	31.9
H(ppm)	0.4	1.0	0.8	0.5
Mn	0.25	0.05	0.13	0.35
Al	0.005	0.010	0.010	0.010
Si	0.002	0.04	0.01	0.04
Cr	0.01	0.02	0.03	0.04
O	0.0009	0.0025	0.0017	0.0021
N	0.0007	0.0015	0.0012	0.0015
B	0.0001	0.0001	0.0001	<0.0001
P	0.001	0.004	0.001	0.001
S	0.0003	0.0018	0.0007	0.0005
C	0.0014	0.0047	0.0022	0.0018
Co	-	0.010	0.520	5.2

(H以外はwt%)

10

30

40 【0028】これらの鋼塊を手入れ後、分塊圧延、表面疵取り、熱間圧延、疵取りして得られた熱延コイルを用いて、以降、冷間圧延-焼鈍-仕上げ冷延(CR%) -歪取り焼鈍を行ない、板厚0.15mmの合金薄板No. 1~No. 20を得た。仕上げ冷延、歪取り焼鈍は次の表2に示す条件によって行った。又耐錆性の評価はこれらの供試材についてJISZ 2371による塩水噴霧試験を8時間行い、点錆発生頻度を調べることにより行い、更にこれらの合金板をエッチングによりフラットマスクにした後、マスクを810℃でアニールし、プレス成形の後
50 550℃×8min の条件にて黒化膜の黒色度を調査し、

それらの結果を表3に示した。

【0029】

*【表2】

*

材料 No	合金 No	仕上げ 冷延率 (CR%)	応力除去 焼鈍温度 T (°C)	応力除去 焼鈍時間 t (sec)	応力除去焼鈍 雰囲気露点 D.P (°C)	応力除去焼鈍雰囲気*	
						H ₂ (vol%)	O ₂ (vol%)
1	A	35	500	1	- 55	1	0.01
2	A	10	500	1	- 55	1	0.01
3	C	17	560	10	- 40	3	0.01
4	C	17	420	10	- 40	3	0.005
5	C	21	450	350	- 50	3	0.005
6	B	21	450	0	- 50	5	0.01
7	B	25	450	60	- 28	5	0.01
8	A	25	540	60	- 70	4	0.01
9	B	29	540	30	- 30	10	0.01
10	C	29	540	120	- 30	0	0.01
11	A	29	540	120	- 60	2	0.02
12	A	17	500	0.5	- 55	3	0.01
13	B	17	450	0.5	- 60	3	0.01
14	C	21	500	300	- 50	1	0.005
15	A	21	500	1	- 55	2	0.001
16	C	29	480	10	- 30	5	0.005
17	A	25	500	1	- 55	4	0.01
18	C	15	500	1	- 55	1	0.01
19	B	29	540	120	- 40	4	0.001
20	D	29	480	10	- 30	5	0.005

*) 残部: N₂

【0030】

※ ※【表3】

材料 No.	合金 No.	点錆発生頻度 ¹⁾ (個/100cm ²)	黒化膜の ²⁾ 黒色度	熱輻射 ³⁾ 率
1	A	4	×	0.42
2	A	11	○	0.59
3	C	4	×	0.43
4	C	10	○	0.60
5	C	4	△	0.52
6	B	9	○	0.59
7	B	5	△	0.53
8	A	10	○	0.58
9	B	9	○	0.58
10	C	4	×	0.47
11	A	5	△	0.51
12	A	0	◎	0.63
13	B	1	◎	0.64
14	C	2	◎	0.62
15	A	0	◎	0.63
16	C	2	◎	0.60
17	A	0	◎	0.63
18	C	1	◎	0.62
19	B	1	◎	0.61
20	D	1	◎	0.61

- 1) JIS Z 2371 による塩水噴霧試験での8時間テスト後に評価
 2) 評価基準: ◎ 極めて良好, ○ 良好, △ やや悪い, × 悪い
 3) 黒体を1.0とした値

【0031】上記表2、表3に示した結果から明らかのように、本発明範囲内の仕上げ冷延率、応力除去焼鈍条件による材料No. 12～No. 20の各材は、点錆発生頻度は低く、耐錆性に優れており、かつ黒化膜の黒色度も本発明で意図する優れたレベルを示している。これらの材料の熱輻射率は黒体を1.0とした時の値で、0.60～0.64の値を示し、後述する比較例に比べて高い値を示している。Coを含有する材料No. 20は同様に優れた特性を示している。

【0032】これに対して、材料No. 1, No. 3, No. 5, No. 7, No. 10, No. 11は、それぞれ、仕上げ冷延率が本発明規定上限を超えるもの、Tが本発明規定上限を超えるもの、tが本発明規定上限を超えるもの、*50

* D, Pが本発明規定上限を超えるもの、H₂ (vol %) が本発明規定上限を越えるもの、O₂ (vol %) が本発明規定下限未満のものであり、点錆発生頻度は4個/100cm²以下であるが黒化膜の黒色度は発明例に比べて、劣っており、熱輻射率も本発明例に比べて劣っている。

【0033】一方、材料No. 2, No. 4, No. 6, No. 8, No. 9はそれぞれ、仕上げ冷延率が本発明規定下限未満のもの、Tが本発明規定下限未満のものtが本発明規定下限未満のもの、D, Pが本発明規定下限未満のもの、H₂ (vol %) が本発明規定上限を超えるものであり、黒化膜の黒色度、熱輻射率は前記した比較例に比べると優れているが、錆発生頻度は、4個/100cm²を超えており、耐錆性が劣っている。

【0034】以上のようにシャドウマスク用Fe-Ni合金およびFe-Ni-Co合金において仕上げ冷延率、応力除去焼鈍でのT, t, D, P, H₂ (vol %), O₂ (vol %)を本発明規定値内とすることにより、本発明で意図する優れた、耐錆性、黒化処理性が得られることが明らかである。

【0035】(実施例2)取鋼精練によって、次の表4に示すような化学成分を有する合金E~Iの鋼塊をそれぞれ調整した。

【0036】

【表4】

(H以外はwt%)

合金No.	Ni	H(ppm)	Mn	Al	Si	Cr	D	N	B	P	S	C	Co
E	41.1	0.3	0.30	0.004	0.04	0.02	0.0020	0.0012	0.0001	0.001	0.0008	0.0023	-
F	40.9	0.6	0.03	<0.001	0.01	0.01	0.0029	0.0014	0.0001	0.002	0.0005	0.0040	0.010
G	42.0	1.0	0.35	0.015	0.02	0.03	0.0016	0.0006	0.0001	0.004	0.0019	0.0015	0.750
H	29.7	1.0	0.34	0.007	0.02	0.01	0.0025	0.0010	0.0001	0.002	0.0006	0.0520	6.620
I	28.1	0.8	0.33	0.015	0.03	0.05	0.0014	0.0012	0.0001	0.001	0.0004	0.0500	16.730

20

30

40

50

【0037】これらの鋼塊を手入れ後、分塊圧延、表面疵取り、熱間圧延、疵取りして得られた熱延コイルを用いて、以降、冷延圧延-焼鈍-仕上げ冷延(CR%)-歪取り焼鈍を行ない、板厚0.15mmの合金薄板No. 21~No. 41を得、仕上げ冷延、歪取り焼鈍は、次の表5に示す条件にて行なった。耐錆性の評価は、これらの供試材について、JISZ2371による塩水噴霧試験を8時間行ない点錆発生頻度を調べることにより行ない、また、これらの合金板のメッキ性は脱脂→酸洗の前処理後、厚さ1μmのAgメッキを施した後、450°C×5min大気中で加熱し、メッキフクレの発生の有無を50倍に拡大して観察することにより調べたもので、これらの結果は表6において示す如くである。

【0038】

【表5】

13

14

材料 No	合金 No	仕上げ 冷延率 (CR%)	応力除去 焼鈍温度 T (°C)	応力除去 焼鈍時間 t (sec)	応力除去焼鈍 雰囲気露点 D.P (°C)	応力除去焼鈍雰囲気*)	
						H ₂ (vol%)	O ₂ (vol%)
21	F	31	500	1	- 50	5	0.01
22	G	13	500	1	- 50	5	0.01
23	E	25	550	10	- 30	5	0.01
24	F	25	400	5	- 50	3	0.005
25	F	29	480	500	- 60	3	0.01
26	E	29	520	0	- 40	4	0.01
27	E	23	530	60	- 25	2	0.01
28	G	19	450	2	- 65	2	0.005
29	F	15	450	0.5	- 40	8	0.005
30	F	23	450	300	- 55	0	0.01
31	F	19	450	30	- 55	1	0.02
32	F	15	500	1	- 50	1	0.01
33	E	15	540	0.5	- 30	1	0.005
34	G	17	500	1	- 50	3	0.005
35	E	23	450	60	- 40	2	0.01
36	F	29	500	1	- 50	2	0.01
37	G	23	500	1	- 50	4	0.0001
38	E	29	520	180	- 50	5	0.01
39	F	25	500	30	- 35	5	0.005
40	H	29	500	1	- 50	2	0.01
41	I	29	500	1	- 50	2	0.01

*) 残部: N₂

【0039】

* * 【表6】

材料 No.	合金 No.	点錆発生頻度 ¹⁾ (個/100cm ²)	Agメッキ ²⁾ 性
21	F	4	×
22	G	12	○
23	F	5	△
24	F	10	○
25	F	4	×
26	E	11	○
27	E	5	×
28	G	11	○
29	F	10	○
30	E	5	×
31	F	5	×
32	F	0	◎
33	E	1	◎
34	G	2	◎
35	E	1	◎
36	F	0	◎
37	G	2	◎
38	E	1	◎
39	F	0	◎
40	H	0	◎
41	I	0	◎

1) JIS Z 2371 による塩水噴霧試験での8時間テスト後に評価

2) 評価基準: ◎ ふくれ数個 0個/10 cm²
○ " 1個/10 cm²
△ " 2~4個/10 cm²
× " 5個以上/10 cm²

【0040】上記表5、表6に示した結果から明らかのように、本発明範囲内の仕上げ冷延率、応力除去焼鈍条件による材料No. 32~No. 41の各材は、点錆発生頻度が低く、耐錆性に優れており、かつAgメッキ性も本発明で意図する優れたレベルを示している。このように、Coを含有する材料No. 40およびNo. 41は同様に優れた特性を示している。

【0041】これに対して、材料No. 21、No. 23、No. 25、No. 26、No. 30、No. 31はそれぞれ、仕上げ冷延率が本発明規定上限を超えるもの、Tが本発明規定上限を超えるもの、tが本発明規定上限を超える*50

40*もの、D、Pが本発明規定上限を超えるもの、H₂ (vol %)が本発明規定下限未満のもの、O₂ (vol %)が本発明規定上限を超えるものであり、点錆発生頻度は4個/100cm²以下であるがAgメッキ性は発明例に比べて劣っている。

【0042】一方、材料No. 22、No. 24、No. 26、No. 28、No. 29はそれぞれ、仕上げ冷延率が本発明規定下限未満のもの、Tが本発明規定下限未満のもの、tが本発明規定下限未満のもの、D、Pが本発明規定下限未満のもの、H₂ (vol %)が本発明規定上限を超えるものであり、Agメッキ性は前記した比較例に比べる

17

と優れているが、錆発生頻度は、4個/100cm²を超えており、耐錆性が劣っている。

【0043】以上説明したようにICリードフレーム用Fe-Ni合金およびFe-Ni-Co合金において仕上げ冷延率、応力除去焼鈍でのT、t、D、P、H₂(vol%)、O₂(vol%)を本発明規定値内とすることにより、本発明の目的とする優れた、耐錆性、メッキ性が得られることが明らかである。

【0044】

18

【発明の効果】以上詳述したような、本発明によれば、耐錆性が優れ、かつ優れた表面処理性、すなわち、シャドウマスク用Fe-Ni合金およびFe-Ni-Co合金では優れた黒化処理性、ICリードフレーム用Fe-Ni合金およびFe-Ni-Co合金では優れたメッキ性を有し、これらの性能を必要とする各種の機能材料に用いられるFe-Ni合金薄板およびFe-Ni-Co合金薄板を適切に提供することができるものであるから、工業的に有利な効果をもたらされ、その効果の大きい発明である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/40				

(72)発明者 大北 智良
 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
 本鋼管株式会社内